研究論文

459. 有機溶媒抽出法による P-32 の調製

中 村 治 人*

(1967年 3月3日 受理)

Preparation of ^{32}P by Solvent Extraction Method

By Haruto NAKAMURA

^{32}P is almost quantitatively separated from the bulk of the sulfur target by shaking carbon disulfide or bromoform solution of neutron irradiated sulfur with dilute ammonia. On the other hand, extraction with an acid solution results in lower recovery. While bromoform is not a very good solvent for sulfur at room temperature because of its low solubility for sulfur, the solubility increases with temperature. It has the advantage over carbon disulfide in that it is not inflammable.

From an aqueous extract, ^{32}P can be purified by either anion-exchange resin, extraction or lanthanum hydroxide coprecipitation. For the processing of ^{32}P , the anion-exchange method is the most convenient, ^{32}P was obtained with a recovery of 85% by bromoform-ammonia extraction at 80°C followed by anion-exchange purification.

I. は し が き

原子炉の中性子を利用して、いわゆる無担体の ^{32}P 製品を製造するには、一般に $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応が使われる。生成した ^{32}P はターゲットであるイオウから分離されて塩酸溶液としてとり出されることが多い。この分離法としては多くの方法があるが、本格的な ^{32}P の定常的な調製法としては、昇華法⁽¹⁾ が諸外国で最も広く採用されている。この方法は照射ずみのイオウを気体にするので、万一装置が破損した場合には放射性のイオウで周辺の空気を汚染する危険性がある。本報においては、これらの危険性をさけるため、イオウを有機溶媒に溶解し、水溶液で ^{32}P を抽出する方法を検討した結果を報告する。

この方法は放射線遮蔽を施したセル中で、遠隔操作ができるような装置の作製は昇華法より困難であるが、 ^{32}P および ^{35}S は分離精製操作中気体の状態にならないので、装置が破損しても周辺の空気を汚染する割合は昇華法に比べて少ない。したがって大規模な ^{32}P 製造法としては適さないが、例えば、 ^{35}S を濃縮したイオウをターゲットに使い ^{33}P を製造する場合⁽²⁾ の

ように、少量の高価なターゲットを使い、しかもそのターゲットを高収率で回収する場合には、有機溶媒を使つての液-液抽出法は極めて有効な方法である。二硫化炭素、三塩化エチレン、ベンゼンなどの有機溶媒を使った液-液抽出法について Poczynajlo⁽³⁾ の報告があるが、酸性水溶液との液-液抽出に限られている。本研究では、酸性水溶液ばかりでなく塩基性水溶液についても検討し、主にプロモホルムを使用して ^{32}P を分離精製する方法を検討した。

II. 実 験

1. 試 薬

ターゲットとしては市販の特級結晶イオウを用い、その他の試薬についても、特級試薬の純度のものを用いた。特にプロモホルム中の不純物が抽出率に及ぼす影響を調べる実験を行う場合には、実験をする直前に池田理化学社製精密分留器でプロモホルムの分留精製を行い、149.6±0.5°C の留分を採取して使用した。

陽イオン交換樹脂は Dowex 50×8 の100~200 mesh

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

のものを用いた。交換カラムの大きさは直径1 cm 長さ8 cm のものを用いた。カラムのコンディショニングは使用の直前に実施し、H型として用いた。溶液の通過速度は1.5 ml/min の速さに調節した。陰イオン交換樹脂は弱塩基性陰イオン交換樹脂である Amberlite IR-4 B の50~100 mesh のものを直径1 cm, 長さ8 cm のカラムにして用いた。使用する直前にコンディショニングを行い、Cl型として用いた。流速は2 ml/min に調節した。

2. 中性子照射と放射能測定

イオウはポリエチレンの袋に気密に封入したものを JRR-1 の No. 3 照射孔で照射した。この照射孔は黒鉛反射体内部にあり熱中性子束の最高値は $4 \times 10^{11} \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$ であり、速中性子束の最高値は $5 \times 10^9 \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$ であった。照射時間は30 hr (5 hr $\times$ 6) とした。

^{32}P の測定には溶液をステンレス鋼板上で蒸発乾固した試料を用い、G.M. 計数管で行なった。混入している ^{35}S , ^{33}P などのエネルギーの低い β 線を除くためには、厚さ110 mg/cm² のアルミニウム吸収板を使用した。使用計数管は理化学研究所製端窓型 G.M. 計数管で、この G.M. 計数管の窓厚は2.0 mg/cm² であった。

3. ^{32}P の抽出

もっともよい抽出条件を選ぶために、有機溶媒の種類と水溶液の液性との組合せを変化して実験を行なって検討した。有機溶媒としてはプロモホルム、二硫化炭素あるいは二硫化炭素にベンゼンを1:1の比率で混合したものを選んだ。酸性水溶液としては塩酸溶液と硝酸溶液を用い、塩基性水溶液としてはアンモニア性水溶液を用いた。有機層中の中性子照射したイオウの濃度は約1%になるように溶解した。抽出に当たっての有機層と水層の容積比は1:1となるように各5 ml を25 ml の有栓メスシリンダに採取し、3 min 間はげしくふりまぜたのち放置して2層に分離させ、両層から0.1 ml をステンレス鋼板上に採取して、蒸発乾固して ^{32}P の放射能測定用の試料を作製した。

キュリー量の ^{32}P を製造するためには、 $10^{12} \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$ の速中性子束が利用できるものと仮定してもイオウの重量は100 g 以上となる。このイオウを有機溶媒に溶解し、約1%の濃度を保たせるためには多量の有機溶媒が必要となり、有機層と水溶液層の容積比を1:1に保とうとすると ^{32}P を含む水溶液の量も多くなってくる。そこで少量の水溶液で多量の有機層を処理する方法として、水層は変えないで順次有機層のみを変える方法を取り上げ、この場合の抽出率について検討した。方法はつぎのとおりである。

最初に5 ml の水層と5 ml の有機層を接触させて ^{32}P の抽出を行なって抽出率を測定する。つぎに、同じ水層に新しい有機溶媒を加えて抽出を行なって再び抽出率を測定する。このような操作を5回くり返し各回の抽出率を定めた。また多量のイオウを小体積で処理できるようにプロモホルムを加温してイオウの溶解度を増し、加温した状態で液-液抽出を行う方法についても検討した。最初に加温したプロモホルムに対するイオウの溶解度を測定したが、それには溶解操作の実用性を考慮してつぎのような方法によった。50 ml の三角フラスコ内にプロモホルム 10 ml をとり、湯煎の中で一定の温度に保った。そこに5~10 mesh に粉碎した結晶イオウを少量投入して15 min 間磁気攪拌機で攪拌して溶解する。さらにイオウを加えて溶かし、この操作をくり返して結晶がとけずに僅かに残る状態になるまでイオウを投入し、それまでに加えたイオウの重量を10 ml のプロモホルムに対するイオウの溶解度とした。このようにして測定した結果は第1図のようであった。この図から60°C 以上でイオウの溶解度が急激に増大することがわかった。

第1図 プロモホルム中のイオウの溶解度の温度変化

温度の調節のしやすさを考慮して、80°Cでつぎに述べる条件で抽出操作を行なったさいの抽出率を測定した。中性子照射したイオウ20 gを50 ml の三角フラスコに入れ、10 ml のプロモホルムを加えて80°C に保った。そこに10 ml の2 N アンモニア水を加え10 min 間はげしく攪拌して抽出率を求めた。

4. ^{32}P 溶液の精製

(1) ^{32}P の化学形

^{32}P 製品は一般に正リン酸の塩酸溶液として供給されるので、製造の各段階における ^{32}P の化学形をよく確かめておくことは有効な化学操作を定める上で必要である。まず、中性子照射したイオウを有機溶媒に溶解したさいの ^{32}P の化学形を検討するため、中性子照射したイオウを20%になるように二硫化炭素に溶解し、0.5 ml を採取して東洋濾紙No. 53クロマトグラフ用濾紙につけ、常温で放置して二硫化炭素を揮発させ、つぎに二硫化炭素を展開剤として上昇法で展開して30 cm 上昇させた。この操作によりイオウのみが展開されて ^{32}P は原点に残る。一たん乾燥したのちに、これをさらに2 N 硝酸で飽和した n -ブタノールで展開した。また、クロマトグラフの装置全体を80°Cに保ち、イオウをプロモホルムで展開し、乾燥してから ^{32}P の化学形を調べることも行なった。なお、分離操作中の ^{32}P の化学形については、数 μCi の水溶液を濾紙につけたのち上記ペーパークロマトグラフ法により ^{32}P の化学形を調べた。

(2) 溶媒抽出法

液-液抽出法によって得られた ^{32}P の溶液にはアンモニウムイオン、有機物質などが含まれているので、これを製品とするにはさらに精製を行わなければならない。精製法の1つの方法として、リンモリブデン酸の抽出法について検討した。液-液抽出によって得られた ^{32}P の溶液に硝酸を加え、煮沸してほとんど蒸発乾固する。これに0.4 N 塩酸を4.5 ml と5%モリブデン酸アンモニウム溶液を0.5 ml 加えて酢酸ブチル15 ml で抽出したのち、有機層より水15 ml で ^{32}P を逆抽出した⁽⁴⁾。得られた水溶液を蒸発して2 N 塩酸4 ml に溶解し、TBP 5 ml で2回抽出して、わずかに混入したモリブデンを除く⁽⁵⁾。 ^{32}P 水溶液に混入した TBP はベンゼン1 ml で2回抽出して除いた。

(3) ランタン共沈-陽イオン交換法

つぎに、陽イオン交換樹脂を使う方法について検討した。液-液抽出法によって得られた2 N アンモニア水溶液に1%硝酸ランタン溶液5 ml を加えて ^{32}P を生成する水酸化ランタンと共沈させる。沈殿を0.1 N 塩酸25 ml に溶解し、陽イオン交換樹脂に通してランタンを除いた。 ^{32}P は正リン酸以外の化学形のものも含むので、すべての ^{32}P を正リン酸にするため硫酸と硝酸との混液と加熱したのちほとんど乾固し、0.1 N 塩酸を入れて煮沸溶解した。なお、水酸化ランタンと ^{32}P を共沈させるさい、溶液を一たん酸性にもどしてからランタンイオンを加えてアンモニア性として ^{32}P を共沈させる方法も試みたが、共沈率に変化はなかった。

(4) 陰イオン交換樹脂法

液-液抽出によって得られた ^{32}P の溶液をほとんど蒸発乾固したのち残渣に硝酸を加えて煮沸する。つぎに塩酸を加えてほとんど乾固するまで蒸発する。残渣に水20 ml を加えて煮沸溶解したのち、この溶液を弱塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IR-4 B のカラムに通して ^{32}P を吸着させる。水洗ののち0.5 N HCl 30 ml を流して溶離する⁽⁶⁾。溶離液を濃縮し、わずかに溶

第2図 ^{32}P の抽出精製(I)

第3図 ^{32}P の抽出精製(II)

第4図 ^{32}P の抽出精製(III)

離液に溶解した有機物を分解するために過酸化水素を加えて煮沸し、そのちに0.1N 塩酸に溶解する。

以上の ^{32}P の抽出法、 ^{32}P 溶液の精製法を組み合わせ第2～4図に示すフローシートを作製し、これらの方法に従って ^{32}P の製造実験を行なった。

Ⅲ. 結果と考察

中性子照射したイオウを二硫化炭素などの有機溶媒に溶解し、これらから種々の液性の水溶液で ^{32}P を抽出したさいの抽出率を第1表に示した。この結果から明かなように、有機溶媒の種類による差は大きくなく、水層の液性が抽出率に大きく影響している。すなわち、酸性水溶液で抽出した場合には、酸の濃度をいろいろ変化させても最高70%程度の抽出率しか得られないが、アンモニア水溶液で抽出を行なった場合には70～100%に近い抽出率が得られている。

第1表 中性子照射したイオウからの ^{32}P の抽出率

有機層	水層	抽出率 (% ^{32}P)
S-100% CS_2	1N NH_4OH	94
	2N "	95
	3N "	99
S-50% CS_2 50%ベンゼン	1N NH_4OH	96
	2N "	99
	3N "	99
	1N HNO_3	71
	2N "	70
	3N "	64
S-100% CHBr_3	1.5N NH_4OH	84
	3N "	72
	4.5N "	78
	1N HCl	43
	2N "	42
	4N "	41
	1N HNO_3	60
	2N "	60
	3N "	62

第1表に示した実験は、有機層-水層の容積比を1:1として1回抽出したときの実験値であるが、同一水層を新しい有機層で順次抽出した場合の結果を第2表に示した。表に見られるように ^{32}P の抽出率に変化は少なかった。このように二硫化炭素を使ってもプロモホルムを使っても抽出率の点では大差はないが、二硫化炭素が可燃性であることを考慮すると、ラジオアイソ

第2表 同一水溶液による繰返し抽出

抽出回数	1	2	3	4	5	6
抽出率 (% ^{32}P)	A	92	98	99	99	—
	B	98	98	94	95	87
	C	86	97	99	93	90
	D	56	53	57	50	53

A: 有機層 130 g S/l CS_2 , 水層 2N NH_4OH

B: 有機層 400 g S/l CS_2 , 水層 3N NH_4OH

C: 有機層 40 g S/l CHBr_3 , 水層 2N NH_4OH

D: 有機層 40 g S/l CHBr_3 , 水層 2N HNO_3

トープの製造には二硫化炭素抽出法は使用しない方が望ましいと考える。これに反して、プロモホルムは引火性でないという利点はあるが、常温におけるイオウの溶解度が低いので、室温で使用することは実際的ではない。温度を上昇させると急激にイオウの溶解度は増す。80°Cにおいて2Nアンモニア水で ^{32}P を抽出したさいの抽出率は95%であった。この値は常温の場合よりよい抽出率であることを示す。また、使用する直前に精密分留器で精製したプロモホルムを使った場合も抽出率は変らなかった。しかし、第1図の溶解度曲線よりわかるように、わずかな温度差によりイオウの溶解度が急激に変化するので、イオウを溶解した有機溶媒は温度を下げないように注意を要する。

液-液抽出により得られた ^{32}P の溶液には多くの有機物質が混入しているので、これを除く操作を行わなければならない。また、 ^{32}P の製品は正リン酸の塩酸酸性溶液として供給するのが普通であるので、 ^{32}P の化学形を正リン酸にしなければならない。中性子照射したイオウを二硫化炭素およびプロモホルムに溶解したときの ^{32}P の化学形を検討した結果を第3表に示した。いずれに溶解した場合も R_f 値が1に近い値を持つ化学形がある。また、ピロリン酸、亜リン酸の化学形も存在することがわかった。2段目にプロモホルム抽出により得られた ^{32}P の溶液から水酸化ランタンにより ^{32}P を共沈する操作をしたさいの各分離フラクション中の ^{32}P の化学形を調べた結果を示した。この結果からわかるように、 R_f 値が1の化学形をもつ ^{32}P は水酸化ランタンとは共沈し難く、また水や過酸化水素と加熱処理したのでは分解されないが、硝酸と硫酸の混液で加熱すると除かれる。なお、この共沈操作によってピロリン酸成分も消滅するが、これは沈殿操作のさいの煮沸のために正リン酸に変化したものと考えられる。陰イオン交換樹脂により精製した ^{32}P の化学形は、3段目に示したように正リン酸以外の化学形はほとんど含まれていない。

第3表 各化学処理後の³²Pの化学形

	$R_f > 0.9$	H_3PO_3 + H_3PO_4 $R_f = 0.83$	H_3PO_4 $R_f = 0.9$	ピロリン酸 + ポリリン酸 $R_f = 0.0 \sim 0.3$
CS_2 展開後残留 ³² P (%)	5.7	1.7	86	6.8
CHBr_3 展開後残留 ³² P† (%)	7	0.0	83	10
$\text{La}(\text{OH})_3$ 共沈 ³² P(A)††	0.7	0.0	99	0.0
$\text{La}(\text{OH})_3$ 共沈溶液	57	0.0	43	0.0
(A)液王水加熱処理	0.4	0.0	99	0.0
(A)液 H_2O_2 加熱処理	0.6	0.0	99	0.0
(A)液 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 加工処理	0.0	0.0	99	0.0
第4図操作後 ³² P	0.0	0.0	99	0.1

† イオウを80°Cで展開した。

†† プロモホルム抽出より得られた³²P溶液について行なった。

このように3種の方法について³²P溶液の精製法を検討したが、いずれの方法によっても³²Pの収率は90%以上であり、³²P製品の化学形も正リン酸とすることが可能である。第2～4図に示した3種のフローシートに従って化学分離を行なったときの全操作を通しての³²Pの収率は、それぞれ図に示したように二硫化炭素抽出-モリブデン酸抽出精製法91%、プロモホルム抽出-ランタン共沈法95%、プロモホルム抽出-陰イオン交換樹脂法85%であって、³²Pの収率の測定誤差約10%を考慮すると、いずれも大差ないものといえよう。しかし、³²P製品の精製過程における抽出操作や沈殿操作はイオン交換樹脂による分離操作にくらべて、遠隔操作化が困難であり、特にリンモリブデン酸抽出による³²Pの精製操作は、モリブデンが製品中に混入する可能性が大きいので、ほかの操作に比べて好ましくないと考えられる。

以上の実験結果を総合すると、イオウの溶媒としては不燃性であるプロモホルムを使い、溶解度を増すために80°Cに加熱しながらアンモニヤ水で抽出し、弱塩基性陰イオン交換樹脂で³²Pを分離精製する第4図のフローシートに従って調製するのが最も有利である

と考えられる。この方法によれば、放射性のイオウやリンを気体にすることなく分離精製を行うことができるので、万一装置を破損しても周辺を放射性物質により汚染することが少ない。また、収率も85%以上であり、³²Pの化学形の規制も容易である。

本研究実施に当ってご指導下さった日本原子力研究所製造部吉原賢二博士、新井陸正氏、研究部石森富太郎博士に厚く感謝する。また、結果のまとめにご指導をいただいた日本原子力研究所製造部天野 恕 博士に感謝する。

— 参 考 文 献 —

- (1) EVANS, C.C., STEVENSON, T.: U.K. Pat. 765489 (1957).
- (2) GODAR, S.: ORNL-tr-1246, (1963).
- (3) POCZYNAJLO, A., CAMPBELL, I.G.: PAN-69/V, (1958).
- (4) 重松恒信, 田伏正之: 分析化学, **8**, 261 (1959).
- (5) 石森富太郎, 渡辺賢寿, 中村永子: Bull. Chem. Soc. Japan, **33** [5], 636 (1960).
- (6) 本田雅健, 只埜 宏: 分析化学, **2**, 451 (1953).